

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2004080047 A

(43) Date of publication of application: 11.03.04

(51) Int. CI

H01L 33/00 C23C 16/34 H01L 21/205

(21) Application number: 2003346860

(22) Date of filing: 06.10.03

(62) Division of application: 2002065808

(71) Applicant:

TOYODA GOSEI CO LTD TOYOTA

CENTRAL RES & DEV LAB INCUNIV NAGOYA JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY

AGENCY

(72) Inventor:

MANABE KATSUHIDE SASA MICHINARI KATO HISAYOSHI YAMAZAKI SHIRO HASHIMOTO MASAFUMI

AKASAKI ISAMU

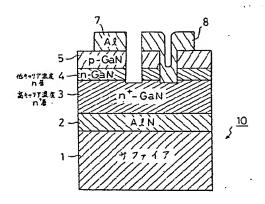
(54) METHOD FOR MANUFACTURIG GALLIUM NITRIDE(GAN) COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturig a GaN compound semiconductor which is useful to elevate the blue light emitting strength of the light emitting diode of the GaN compound semiconductor.

SOLUTION: A gas containing silicon of a controlled concentration ratio is supplied in the predetermined proportion to the other material gas, and silicon being effective as a donor is added to increase an electron concentration. Consequently, a high-carrier-concentration layer is formed, which is composed of the n type GaN compound semiconductor($Al_XGa_{1-X}N$, including X=0) controlled in the electron concentration of 1×10^{17} - 1×10^{19} /cm³. Thereafter, a needed p-layer etc. is formed. The GaN compound semiconductor light-emitting-element manufactured by the manufacturing method is improved in the blue light emitting strength.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-80047 (P2004-80047A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int . C1. ⁷	F I			テーマコード(参考)
HO1L 33/00	HO1L	33/00	С	4 K O 3 O
C23C 16/34	C23C	16/34		5F041
HO1L 21/205	HO1L	21/205		5F045

審査請求 有 請求項の数 3 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日 (62) 分割の表示	特願2003-346860 (P2003-346860) 平成15年10月6日 (2003.10.6) 特願2002-65808 (P2002-65808) の分割	(71) 出願人	000241463 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1 番地
原出顧日	平成2年10月27日 (1990.10.27)	(71) 出願人	00003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41 番地の1
		(71) 出願人	391012224 名古屋大学長 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)
		(71) 出願人	503360115 独立行政法人 科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 最終頁に続く

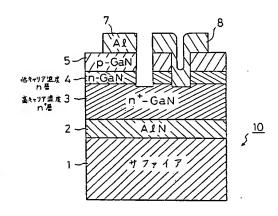
(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】GaN系の化合物半導体の発光ダイオードの青色の発光強度を向上させるのに有用なGaN系の化合物半導体の製造方法。

【解決手段】濃度比率の制御されたシリコンを含むガスを他の原料ガスに対して所定割合で供給し、ドナーとして作用するシリコン(Si)を添加して電子濃度を増加させることにより、電子濃度が $1\times10^{17}\sim1\times10^{19}$ / cm^3 の範囲内の値に制御されたn型の窒化ガリウム系化合物半導体($Al_xGa_{1-x}N$, X=0を含む)から成る高キャリア濃度層を形成する。こののち必要なp層等を形成する。この製造方法を適用して製造された窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は青色の発光強度が向上する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

濃 度 比 率 の 制 御 さ れ た シ リ コ ン を 含 む ガ ス を 他 の 原 料 ガ ス に 対 し て 所 定 割 合 で 供 給 し 、 ド ナーとして作用するシリコン(Si)を添加して電子濃度を増加させることにより、電子濃度 を 1 × 1 0 ¹⁷ ~ 1 × 1 0 ¹⁹ / cm³ の範囲内の値に制御した n 型の窒化ガリウム (GaN)半導体 の製造方法。

【請求項2】

濃度比率の制御されたシリコンを含むガスを他の原料ガスに対して所定割合で供給し、ド ナーとして作用するシリコン(Si)を添加して電子濃度を増加させることにより、電子濃度 が 1 × 1 0 ¹⁷ ~ 1 × 1 0 ¹⁹ / cm³ の範囲内の値に制御された n 型の窒化ガリウム系化合物 半導体(Al_xGa_{1-x}N, X=0を含む)から成る高キャリア濃度層を形成し、

n型の窒化ガリウム系化合物半導体(AlxGa1-xN, X=0を含む)から成る低キャリア濃度層を 形成することを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項3】

濃 度 比 率 の 制 御 さ れ た シ リ コ ン を 含 む ガ ス を 他 の 原 料 ガ ス に 対 し て 所 定 割 合 で 供 給 し 、 ド ナーとして作用するシリコン(Si)を添加して電子濃度を増加させることにより、 n 型の窒 化ガリウム系化合物半導体(Al_xGa_{1-x}N, X=0を含む) から成る高キャリア濃度層を形成し

電子 濃度 が 1 × 1 0 ¹⁴ ~ 1 × 1 0 ¹⁷ / cm³ の n 型 の 窒 化 ガ リ ウ ム 系 化 合 物 半 導 体 (Al_x Ga₁₋ x N, X=0を 含 む) か ら 成 る 低 キ ャ リ ア 濃 度 層 を 形 成 す る こ と を 特 徴 と す る 半 導 体 の 製 造 方 法

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

 $[0\ 0\ 0\ 1\]$

本発明は青色発光の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を形成するのに適した窒化ガ リウム系化合物半導体の製造方法に関する。

【背景技術】

[0002]

従来、青色の発光ダイオードとしてGaN系の化合物半導体を用いたものが知られている 。 その GaN 系の化合物 半導体は直接遷移であることから発光効率が高いこと、光の 3 原色 の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。

$[0 \ 0 \ 0 \ 3]$

このようなGaN系の化合物半導体を用いた発光ダイオードは、サファイア基板上に直接又 は 窒 化 ア ル ミ ニ ウ ム か ら 成 る バ ッ フ ァ 層 を 介 在 さ せ て 、 n 導 電 型 の GaN 系 の 化 合 物 半 導 体 から成る n 層を成長させ、その n 層の上に p 型不純物を添加して i 型のGaN 系の化合物半 導体から成るi層を成長させた構造をとっている。

【特許文献1】特開昭62-119196号公報

【特許文献 2 】 特 開 昭 6 3 - 1 8 8 9 7 7 号 公 報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0004]

しかし、上記構造の発光ダイオードの発光強度は未だ十分ではない。又、pn接合でな いため、駆動電圧がバラツキ、しかも高くなることがある。これらの改良が望まれている

[0005]

そこで、本発明の目的は、GaN 系の化合物半導体の発光ダイオードの青色の発光強度を 向上させること及び駆動電圧を安定させることである。

【課題を解決するための手段】

[0006]

本発明の構成は、濃度比率の制御されたシリコンを含むガスを他の原料ガスに対して所

10

20

30

40

50

10

20

40

50

【発明の効果】

[0007]

濃度比率の制御されたシリコンを含むガスを他の原料ガスに対して所定割合で供給することで、シリコン (Si) を添加して電子濃度が 1×1 0 17 $\sim 1\times 1$ 0 19 / cm^3 の範囲内の値にした n 型の GaN から成る高キャリア濃度層を設けることが可能となり、発光ダイオードの青色の発光強度を増加させることができた。更に、同様にして n 型の窒化ガリウム系化合物半導体 $(Al_x Ga_{1-x}N, X=0$ を含む) から成る高キャリア濃度層を形成し、その上に電子濃度が 1×1 0 14 $\sim 1\times 1$ 0 17 / cm^3 の範囲の n 型の窒化ガリウム系化合物半導体 $(Al_x Ga_{1-x}N, X=0$ を含む) から成る低キャリア濃度層を形成することにより、発光ダイオードの青色の発光強度を増加させることができた。

[0008]

即ち、濃度比率の制御されたシリコンを含むガスを他の原料ガスに対して所定割合で供給することで、シリコンを添加して電子濃度が $1\times10^{17}\sim1\times10^{19}/cm^3$ の範囲内の値にした n 型の窒化ガリウム系化合物 半導体 $(AI_xGa_{1-x}N,\ X=0$ を含む) から成る高キャリア濃度層の製造方法が確立された。この製造方法によれば、電気抵抗を小さくでき、発光ダイオードの直列抵抗が下がり、発光ダイオードの発熱を抑えることができる。又、高キャリア濃度層の上に電子濃度が $1\times10^{14}\sim1\times10^{17}/cm^3$ の範囲の n 型の窒化ガリウム系化合物 半導体 $(AI_xGa_{1-x}N,\ X=0$ を含む) から成る低キャリア 濃度層を形成することで、 AIGANを高純度化でき結晶歪みの少ないものとすることができる。このように、本発明により製造される発光素子の青色の発光強度が向上した。

【発明を実施するための最良の形態】

[0009]

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

【実施例1】

[0010]

 $[0\ 0\ 1\ 1\]$

次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。

[0012]

上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)によ

る気相成長により製造された。

[0013]

用いられたガスは、 NH_3 とキャリアガス H_2 とトリメチルガリウム $(Ga(CH_3)_3)$ (以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム $(A1(CH_3)_3)$ (以下「TMA」と記す)とシラン (SiH_4) とシクロペンタジエニルマグネシウム $(Mg(C_5H_5)_2)$ (以下、「 CP_2Mg 」と記す)である。

 $[0\ 0\ 1\ 4]$

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板 1をMOVPE 装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧でH₂を流速2 liter/分で反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板 1 を気相エッチングした。

 $[0\ 0\ 1\ 5]$

次に、温度を 400 ℃まで低下させて、 H_2 を 20 liter/分、 NH_3 を 10 liter/分、TMA を 1.8×10^{-5} モル/分で供給してAIN のバッファ層 2 が約 500 Å の厚さに形成された。

[0.016]

次に、サファイア基板 1 の温度を1150 $^{\circ}$ に保持し、 H_2 を20 liter/分、N H_3 を10 liter/分、TMG を 1.7×10^{-4} モル/分、 H_2 で0.86ppm まで希釈したシラン(Si H_4)を 200ml/分の割合で30分間供給し、膜厚約2.2 μ m、キャリア濃度 1.5×10^{18} / cm³ のGaN から成る高キャリア濃度 n [†] 層 3 を形成した。

[0017]

続いて、サファイア基板 1 の温度を 1150 $\mathbb C$ に保持し、 H_2 を 20 1 iter/分、 NH_3 を 10 1 iter/分、TMG を 1.7×10^{-4} モル/分の割合で 20 分間供給し、膜厚約 $1.5\,\mu$ m、キャリア濃度 1×10^{15} /cm³ の GaN から成る低キャリア濃度 n 層 4 を形成した。

[0018]

次に、サファイア基板 1 を 900℃にして、 H_2 を 20 liter/分、 NH_3 を 10 liter/分、TMG を 1.7×10^{-4} モル/分、 CP_2Mg を 3×10^{-6} モル/分の割合で 3分間供給して、膜厚 0. $2\,\mu$ mの GaN から成る i 層 5 を形成した。この状態では、 i 層 5 は絶縁体である。

[0019]

次に、反射電子線回析装置を用いて、この i 層 5 に一様に電子線を照射した。電子線の照射条件は、加速電圧 10 KV、試料電流 $1 \mu \text{A}$ 、ビームの移動速度 0.2 nm/sec、ビーム径 $60 \mu \text{n} \phi$ 、真空度 2.1×10^{-5} Torrである。この電子線の照射により、 i 層 5 は抵抗率は 10^8 Ω cm以上の絶縁体から抵抗率 40Ω cmの p 導電型半導体となった。このようにして、 p 導電型を示す p 層 5 が得られる。

[0020]

このようにして、図2に示すような多層構造のウエハが得られた。

 $[0 \ 0 \ 2 \ 1]$

以下に述べられる図3から図7、図9から図12は、ウエハ上の1つの素子のみを示す断面図であり、実際は、この素子が連続的に繰り返されたウエハについて、処理が行われ、その後、各素子毎に切断される。

 $[0 \ 0 \ 2 \ 2]$

図3に示すように、p層5の上に、スパッタリングによりSiO₂層11を2000点の厚さに形成した。次に、そのSiO₂層11上にフォトレジスト12を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト12を高キャリア濃度 n ⁺ 層3に対する電極形成部位Aとその電極形成部を p層5に対する電極と絶縁分離する溝を形成する部位Bのフォトレジストを除去したパターンに形成した。

次に、図4に示すように、フォトレジスト12によって覆われていないSiO₂層11をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。

[0023]

次に、図 5 に示すように、フォトレジスト 1 2 及び SiO_2 層 1 1 によって覆われていない部位の p 層 5 とその下の低キャリア濃度 n 層 4 と高キャリア濃度 n [†] 層 3 の上面一部を、真空度 0.04Torr、高周波電力 0.44W/cm^2 、 CCl_2F_2 ガスを 10 ml/ 分の割合で供給しドライエッチングした後、Arrorrowspace Fraction (Arrorrowspace Fraction (Arrorrowspace

10

20

30

40

50

10

20

30

40

[0024]

次に、図6に示すように、p層5上に残っているSiO₂層11をフッ化水素酸で除去した

[0025]

次に、図7に示すように、試料の上全面に、AI層13を蒸着により形成した。そして、そのAI層13の上にフォトレジスト14を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト14が高キャリア濃度 n ⁺ 層3及び p 層 5 に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

[0026]

次に、図7に示すようにそのフォトレジスト14をマスクとして下層のAI層13の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトレジスト14をアセトンで除去し、高キャリア濃度 n⁺ 層3の電極8、p層5の電極7を形成した。

[0027]

その後、上記の如く処理されたウエハは、各素子毎に切断され、図1に示すpn構造の窒化ガリウム系発光素子を得た。

[0028]

このようにして製造された発光ダイオード 10 の発光強度を測定したところ 10 mcd であった。これは、単純に i 層とキャリア濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ 4μ mの n 層とを接続した従来の発光ダイオードに比べて、発光強度が 10 倍に向上した。

[0029]

さらに、i 層を使用したときの駆動電圧(10mA)が10~15V ばらついたのが、p層の導入により駆動電圧は7V程度と低くなりばらつきも少なくなった。

[0030]

又、発光面を観察した所、発光点の数が増加していることも観察された。

[0031]

尚、比較のために、低キャリア濃度 n 層 4 のキャリア濃度を各種変化させた上記試料を製造して、発光強度及び発光スペクトラムを測定した。その結果を、図 8 に示す。

[0032]

キャリア濃度が増加するに連れて、発光強度が減少し、且つ、発光波長が赤色側に変位することが分かる。このことは、ドーピング元素のシリコンが p 層 5 に不純物元素として拡散または混入するためであると思われる。

[0033]

又、発光ダイオード10は、次のようにして製造することもできる。

[0034]

上述したのと同様な方法で、図2に示すように各層を積層させる。ただし、p層5に代えてi層50(図9)が積層されている。即ち、i層50には電子線が照射されていない。従って、この積層状態では、i層50は絶縁体(i型)である。

[0035]

次に、この積層されたウエハにおいて、図9に示すように、高キャリア濃度 n ⁺ 層 3 に 対する電極形成部位 A だけに、エッチングにより溝が形成された。

[0036]

次に、図10に示すように、i層50の一部にのみ、電子線を照射して、p導電型半導体のp層5が形成された。この時、p層5以外の部分、即ち、電子線の照射されなかった部分は、絶縁体のi層50のままである。従って、p層5は、縦方向に対しては、低キャリア濃度 n層4とp n接合を形成するが、横方向には、p層5は、周囲に対して、i層50により電気的に絶縁分離される。

[0037]

次に、図11に示すように、p層5とi層50と高キャリア濃度n⁺層3に対する電極 形成部位Aの上全面に、AI層20が蒸着により形成された。そして、そのAI層20の上に フォトレジスト21を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト21が高 キャリア濃度 n^+ 層 3 及び p 層 5 に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

[0038]

次に、そのフォトレジスト21をマスクとして下層のAI層20の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトレジスト21をアセトンで除去し、図12に示すように、高キャリア濃度 n ⁺ 層3の電極52、 p 層5の電極51を形成した。

[0039]

その後、上述のように形成されたウエハが各素子毎に切断された。

[0040]

尚、マグネシウムMgのドーピングガスは、上述のガスの他、メチルシクロペンタジエニルマグネシウム $Mg((C_5H_5)CH_3)_2$ を用いても良い。

[0041]

又、上記実施例では、p層のドーピング元素は、マグネシウム(Mg)である。Mgを単にドーピングした場合には、i型(絶縁)となる。このi型の層に電子線を照射することで、p導電型に変化させることができる。電子線の照射条件としては、加速電圧 $1~KV\sim50KV$ 、試料電流 $0.1~\mu~A~1mA~$ が望ましい。

[0042]

又、上記低キャリア濃度 n 層のキャリア濃度は $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17} / cm^3$ で膜厚は $0.5 \sim 2 \mu$ mが望ましい。キャリア濃度が $1 \times 10^{17} / cm^3$ 以上となると発光強度が低下するので望ましくなく、 $1 \times 10^{14} / cm^3$ 以下となると発光素子の直列抵抗が高くなりすぎ電流を流すと発熱するので望ましくない。又、膜厚が 2μ m以上となると発光素子の直列抵抗が高くなりすぎ電流を流すと発熱するので望ましくなく、膜厚が 0.5μ m以下となると発光強度が低下するので望ましくない。

[0043]

上記のように、低キャリア濃度 n 層と高キャリア濃度 n ⁺ 層との 2 重層構造とすることで、発光ダイオードの青色の発光強度を増加させることができる。

【図面の簡単な説明】

- [0044]
- 【図1】本発明の具体的な一実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。
- 【図2】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。
- 【図3】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。
- 【図4】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。
- 【図5】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。
- 【図6】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。
- 【図7】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。
- 【図8】低キャリア濃度 n 層のキャリア濃度と発光強度及び発光波長との関係を示した測定図。
- 【図9】他の製造方法による発光ダイオードの製造工程を示した断面図。
- 【図10】他の製造方法による発光ダイオードの製造工程を示した断面図。
- 【図11】他の製造方法による発光ダイオードの製造工程を示した断面図。
- 【図12】他の製造方法による発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【符号の説明】

- [0045]
- 10:発光ダイオード

30

10 .

20

40

1:サファイア基板

2:バッファ層

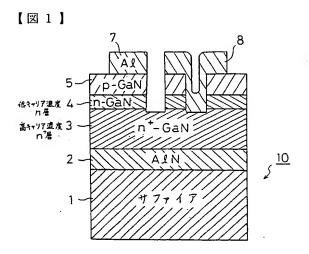
3:高キャリア濃度 n ⁺ 層

4:低キャリア濃度 n 層

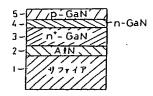
5 : p 層

50: i層

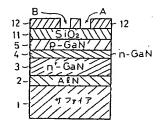
7, 8, 51, 52:電極



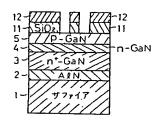
【図2】

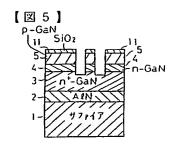


【図3】

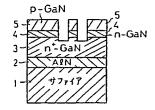


【図4】

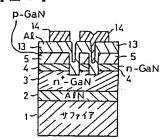




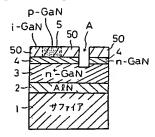
【図6】



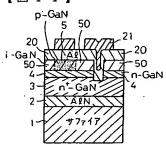
【図7】



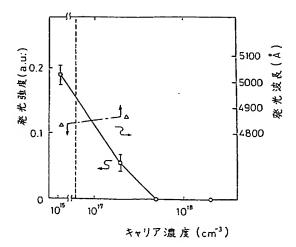
【図10】



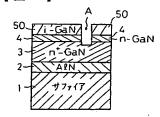
【図11】



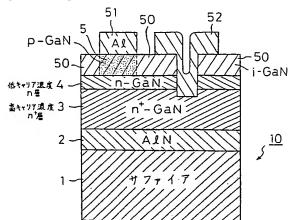
【図8】



【図9】



【図 1.2】



フロントページの続き

(74)代理人 100087723

弁理士 藤谷 修

(72)発明者 真部 勝英

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 佐々 道成

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 加藤 久喜

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 山崎 史郎

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 橋本 雅文

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 赤崎 勇

愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内

Fターム(参考) 4K030 AA11 AA13 AA17 AA20 BA38 CA05 DA04 FA10 JA06 LA14

5F041 AA04 AA24 CA02 CA12 CA34 CA40 CA46 CA49 CA57 CA65

5F045 AA04 AB14 AC01 AC08 AC12 AC19 AD13 AD15 AE29 BB02

CA11 DA53